

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-58088

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 J	2/045			
	2/055			
	2/16			
		B 4 1 J	3/ 04	1 0 3 A
				1 0 3 H
		審査請求	未請求	請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-201087

(22) 出願日 平成6年(1994)8月25日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 長谷川 和正

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

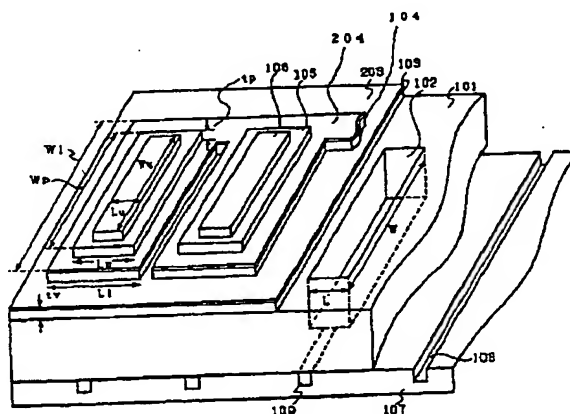
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液体噴射ヘッド

(57) 【要約】

【目的】 下電極と圧電膜との密着性を改善することにより、高信頼性かつ高歩留まりの液体噴射ヘッドを提供すること。

【構成】 下電極104と圧電膜105の間に、酸素を含有した、チタン層またはチタンを含有する合金層204を設けた液体噴射ヘッド。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 噴射すべき液体を保持するための液室が形成された基板、ノズル、液体流路、前記液室上に形成された振動板、前記振動板上に形成された下電極、圧電膜、及び上電極より成る圧電素子を具備し、前記液室、ノズル、液体流路、振動板、圧電素子が複数個配列されて成り、前記圧電素子を駆動し振動板をたわませ液室の体積を変化させることにより、液体流路を介して液室内に供給された液体をノズルより外部に噴射させる液体噴射ヘッドにおいて、

前記下電極上部に、酸素を含有した、チタン層またはチタンを含有する合金層を設けたことを特徴とする液体噴射ヘッド。

【請求項2】 前記下電極上部に設けた、酸素を含有したチタン層またはチタンを含有する合金層の厚みを200Å以下としたことを特徴とする請求項1記載の液体噴射ヘッド。

【請求項3】 前記圧電膜における結晶組織が、一様な球形の結晶粒により構成されていることを特徴とする請求項1記載の液体噴射ヘッド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液体噴射記録装置に好適に用いられる液体噴射ヘッドに関する。

【0002】液体噴射記録装置は、液室、ノズル、液体流路を有する液体噴射ヘッド、並びにインク供給系とを具備し、液室内に充填しているインクにエネルギーを与えることにより、液室内のインクが液体流路に押し出され、その結果ノズルからインク滴が噴射され、これにより文字・画像情報の記録が行われるものである。インクにエネルギーを与える手段としては、圧電素子を用いて液室内を加圧する手段、またはヒータを用いて液室内インクを加熱する手段が一般的である。本発明は、この内、圧電素子を用いて液室内を加圧する手段をもつ、液体噴射ヘッドに関する。

## 【0003】

【従来の技術】本発明に関わる構成要素の従来技術としては、ジャパニーズジャーナルオブアブライドフィジックスパート1、1993年、第32巻、9B号、4144-4146頁に所載の論文がある。

【0004】ジャパニーズジャーナルオブアブライドフィジックス、パート1、1993年、第32巻、9B号、4144-4146頁に所載の論文においては、単結晶珪素基板上に、二酸化珪素層、タンタル層500Å、チタン層500Å、白金層2000Åと積層し、さらにゾルゲル法で厚み2300Å程度に形成したPZT（チタン酸ジルコン酸鉛）薄膜が開示されている。PZTは圧電材料として一般的なものであり、本発明の液体噴射ヘッドの圧電膜に用いることができる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来技術による液体噴射ヘッドの構成要素においては、以下に示すような解決されるべき問題がある。

【0006】ジャパニーズジャーナルオブアブライドフィジックス、パート1、1993年、第32巻、9B号、4144-4146頁に所載の論文においては、単結晶珪素基板上に、二酸化珪素層、タンタル層500Å、チタン層500Å、白金層2000Åと積層し、さらにゾルゲル法で形成したPZT（チタン酸ジルコン酸鉛）薄膜が開示されている。実際、本発明者がSiO<sub>2</sub>付きSi基板上にその通りの電極を構成し、スパッタリング法でPZTを1μm形成し、その後900℃酸素雰囲気中で熱処理を行ってみた。すると、部分的に白金電極とPZTとの間に剥がれが生じ、白金とPZTとの密着力が弱いことが示唆された。

【0007】本発明は上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、下電極と圧電膜との密着性を改善することにより、高信頼性かつ高歩留まりの液体噴射ヘッドを提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の液体噴射ヘッドは、噴射すべき液体を保持するための液室が形成された基板、ノズル、液体流路、前記液室上に形成された振動板、前記振動板上に形成された下電極、圧電膜、及び上電極より成る圧電素子を具備し、前記液室、ノズル、液体流路、振動板、圧電素子が複数個配列されて成り、前記圧電素子を駆動し振動板をたわませ液室の体積を変化させることにより、液体流路を介して液室内に供給された液体をノズルより外部に噴射させる液体噴射ヘッドにおいて、前記下電極上部に、酸素を含有した、チタン層またはチタンを含有する合金層を設けたことを特徴とする。

【0009】また、前記下電極上部に設けた、酸素を含有したチタン層またはチタンを含有する合金層の厚みを200Å以下としたことを特徴とする。

【0010】また、前記圧電膜における結晶組織が、一様な球形の結晶粒により構成されていることを特徴とする。

## 【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

【0012】（実施例1）図1は本発明の実施例における液体噴射ヘッドの斜視図である。液室102上に形成された振動板103、振動板103上に形成された酸素を含有したタンタル層203、及び下電極104、前記下電極104上部に形成された酸素を含有するチタン層204、圧電膜105、上電極106による圧電素子が形成された第1の基板101と、液体流路108が形成された第2の基板107を接合して成る構成となっている。109は第1の基板101と第2の基板107を接

3

合した断面の開口部に形成されたノズルである。液室102とノズル109は、同一のピッチで配置されている。

【0013】この液体噴射ヘッドの動作を簡単に説明すると、下電極104と上電極106の間に電圧を印加し、下電極104、圧電膜105、上電極106よりなる圧電素子、及び振動板103を変形させ、液室102の体積を減少させ、液室102内に充満しているインクを液体流路108へ押し出し、ノズル109よりインクが噴射される動作となる。本実施例中において、液室102の配列方向長さ $L=100\mu\text{m}$ 、その奥行き方向長さ $W=15\text{mm}$ 、下電極104の配列方向長さ $L_1=118\mu\text{m}$ 、その奥行き方向長さ $W_1=17\text{mm}$ 、圧電膜105の配列方向長さ $L_p=88\mu\text{m}$ 、その奥行き方向長さ $W_p=16\text{mm}$ 、上電極106の配列方向長さ $L_u=82\mu\text{m}$ 、その奥行き方向長さ $W_u=15.8\text{mm}$ とした。また、液体流路108の断面は $40\mu\text{m}$ 角とした。

【0014】以下、製造工程に従って本発明の液体噴射ヘッドを詳細に説明する。

【0015】図2(a)、(b)、(c)は、本発明の実施例における、第1の基板101に圧電素子及び液室を形成するまでの製造工程を示す断面図である。なお、この断面図において、紙面に垂直な方向が液室の奥行き方向となる。

【0016】面方位(110)の単結晶珪素による第1の基板101を $1200^\circ\text{C}$ で熱酸化し、基板101の両面に酸化珪素層201を厚み $5000\text{\AA}$ 形成する。そして、基板101の片面からホウ素を $1000^\circ\text{C}$ で酸化珪素層201の下部に拡散させ、単結晶珪素による振動板103を形成する。振動板103の厚みは $1\mu\text{m}$ 、ホウ素の濃度は $10^{19}\text{cm}^{-3}$ (ホウ素の原子数を $1\text{cm}^3$ あたり $10^{20}$ 個)とした。更に、基板101の両面にフォトレジストを形成し、振動板103を設けた側と反対側の表面に開口部を設け、酸化珪素層201を弗酸と弗化アンモニウムの水溶液でパターニングし、開口部202を形成する。この時開口部202の奥行き方向、すなわち紙面に垂直な方向を

【0017】

【外1】

$\langle 1\bar{1}2 \rangle$

【0018】または

【0019】

【外2】

$\langle \bar{1}12 \rangle$

【0020】方向としておく。フォトレジストを剥離した後、基板101の振動板103側に、酸素を含有したタンタル層203、下電極104、酸素を含有したチタ

4

ン層204、圧電膜105と積層し、図2(a)に示す断面図となる。実際には、振動板103側の酸化珪素層201上に金属タンタルを $600\text{\AA}$ 、次に下電極104及び酸素を含有するチタン層204として、密着層にチタンを $50\text{\AA}$ 、さらに白金を $2000\text{\AA}$ 、その上部にチタンを $50\text{\AA}$ とスパッタリング法で3層形成し、更に圧電膜105を厚み $3\mu\text{m}$ に、組成 $\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ (90mol%) +  $\text{PbO}$ (10mol%)で示される焼結体ターゲットを用いて、アルゴン雰囲気中基板加熱なしで高周波スパッタリング成膜を行い、酸素雰囲気中 $650^\circ\text{C}$ 1時間 +  $900^\circ\text{C}$ 1時間アニールを行い、同図に示す酸素を含有したタンタル層203、下電極104、酸素を含有したチタン層204、圧電膜105を形成した。実際、酸素雰囲気中 $650^\circ\text{C}$ 1時間 +  $900^\circ\text{C}$ 1時間のアニールを行った後、下電極104の上部に圧電膜105が存在しない部分をX線回折法で分析したところ、二酸化チタンの結晶からの回折線が観測され、酸素を含有するチタン層204が存在することが確認された。

20 【0021】そして、圧電膜105をホウ弗酸水溶液、下電極104を王水水溶液でパターニングし、更に上電極106をスパッタリング法でチタンを厚み $50\text{\AA}$ 、金を厚み $2000\text{\AA}$ と、この順に形成し、ヨウ素とヨウ化カリウムの水溶液でパターニングし、図2(b)に示す断面図となる。

【0022】その後、保護膜205を感光性ポリイミドで厚み $2\mu\text{m}$ に形成し、図示しない電極取り出し部の保護膜を現像により取り除き、 $400^\circ\text{C}$ で熱処理を行う。次に、保護膜205を形成した圧電素子側の面を治具により保護し、水酸化カリウム水溶液に浸せきし、酸化珪素層201の開口部202から単結晶珪素基板101の異方性エッチングを行い、液室102を形成する。この時単結晶珪素基板101の面方位が(110)であり、更に開口部202の奥行き方向が

【0023】

【外3】

$\langle 1\bar{1}2 \rangle$

【0024】または

40 【0025】

【外4】

$\langle \bar{1}12 \rangle$

【0026】方向であるから、液室102の奥行き方向の辺を形成する側壁の面を(111)面とすることができ、水酸化カリウム水溶液を用いた場合、単結晶珪素の(110)面と(111)面のエッチングレート之比は300:1程度となり、 $300\mu\text{m}$ の深さの溝をサイドエッチング $1\mu\text{m}$ 程度に抑えて形成することができ、液室102が形成される。そして、基板101を前記治

具に固定したまま、基板101に接している酸化珪素層201を弗酸と弗化アンモニウムの水溶液でエッチング除去し、図2(c)に示す断面図となる。

【0027】図3は、本発明の実施例における、液体噴射ヘッドの実装構造の概念図である。圧電素子及び液室が形成された第1の基板101と液体流路108が形成された第2の基板107を接合し、ノズル109と液体導入孔304が形成される。液体導入孔304側を基材301で囲み、液体室303が形成される。この液体室303には外部から液体が供給されるようになっている（図示せず）。基材301は実装基板302に取り付けられる。第2の基板107は、プラスチックを射出成形することにより、液体流路108と一体形成した。この\*

Ti厚み (Å)	観察結果
0	PZTと下電極間の剥離
50	浮き、剥離なし
100	"
200	PZT下部に空洞

【0030】以上の結果により、下電極104上に酸素を含有するチタン層204を形成することにより、圧電膜105と下電極104間の密着性が向上し、剥離現象がなくなったことがわかる。また、金属チタンの厚みが200Åの場合、PZT下部に空洞が生じているが、これは、アニール時にPZT105中の酸化鉛と酸素を含有するチタン層204が反応して液化することに起因するものと考えられる。従って、酸素を含有するチタン層204の厚みはあまり厚くない方が望ましい。金属チタンを酸素雰囲気中650℃1時間+900℃1時間のアニールを行った場合、その膜厚はアニール前の倍程度となることが本発明者のSEM観察により確認されているため、酸素を含有するチタン層204の厚みとしては200Å以下であることが望ましい。

【0031】この、酸素を含有するチタン層204は、酸素を含有するチタン合金、例えば、チタン-タンタル合金、チタン-ニッケル合金、チタン-白金合金等であっても良い。

【0032】以上の実施例に限定されことなく、本発明はその主旨を逸脱しない範囲で広く適用が可能である。例えば、図4に示すような平面、断面構成の液体噴射ヘッドにも適用可能である。

【0033】図4(a)、(b)は、本発明の実施例における、第2の基板107にノズルを形成した液体噴射ヘッドにおける、平面図及び断面図である。液体流路108を形成した第2の基板107に、ノズル401を形成し、第1の基板101と接合した構成となっている。ノズル401は、エキシマレーザを照射することにより形成すればよい。

【0034】このような構成とすることにより、図4(a)に示すように液室102を千鳥状に配置し、しか

\* 液体噴射ヘッドを用いて液体噴射実験を行ったところ、液体として水系インクを用い、圧電膜への印加電圧を15Vとしたとき、ノズルから5mm離れた部分での液体噴射速度は17m/secであった。

【0028】上記実施例の液体噴射ヘッドにおいて、下電極104上にスパッタリング成膜する金属チタンの厚みを変えてみた。上記製造工程において、酸素雰囲気中650℃1時間+900℃1時間のアニールまでを行い、目視、金属顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)により、観察を行った。その結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

もノズル401を一直線上に配置することが可能となる。従って、ノズル401の配列ピッチを液室102の配列ピッチの半分とすることができ、液室寸法を100μmとした場合、ノズルを400DPI程度の密度で配置することが可能となる。すなわち、ノズルの更なる高密度化が可能となる。

【0035】また同様に、本発明の液体噴射ヘッドの構成要素や材料も上記実施例中のものに限定されるものではない。例えば、圧電膜105の厚みをさらに大きくすることも可能であるし、またその材料も特定組成のPZTに限定されことなく、組成比や、添加物の種類を変えても良いし、それらの多層構造でも良いし、またPZTに限らず鉛を含有する材料、例えばチタン酸鉛を用いて良い。またその製法もゾルゲル法等、他の方法を用いて良い。下電極104も密着層にクロム、ニッケル、タングステン等を用いて良いし、白金層を白金-ロジウム合金や白金-イリジウム合金、白金-チタン合金等を用いて良い。また、酸素を含有するタンタル層203を化学気相成長(CVD)法や、酸化物ターゲットを用いたスパッタリング法でいきなり形成しても良い。さらにその層中に低価数の酸化物、例えば2酸化タンタル相等を含んでいても良い。

【0036】また、下電極104上に酸素を含有するチタン層204を設けることにより、酸素雰囲気中650℃1時間+900℃1時間アニール後における、上記組成によるPZTによる圧電膜105の断面構造は、SEM観察によれば、一様な球形の結晶粒により構成されていた。図5(a)に下電極104上に酸素を含有するチタン層204を設けた圧電膜105の断面構造の模式図を示す。圧電膜105は、一様な球形の結晶粒501により構成されていることがわかる。これに対し、酸素を

含有するチタン層 204 が無い場合の圧電膜 105 の断面構造の模式図は、図 5 (b) に示されるように、下電極 104 との界面から 5000 Å 程度上まで柱状の結晶粒 502 が形成され、その上部に球形の結晶粒 501 が形成されていた。その圧電歪み定数  $d_{31}$  は、後者が  $150 \text{ pC/N}$  であったのに対し、前者は  $170 \text{ pC/N}$  と大きくなり、前者を用いた場合の液体噴射特性も向上した。従って、酸素を含有するチタン層 204 を設けることにより、圧電膜 105 の断面構造が一様な球形の結晶粒により構成されるようになり、このためか、圧電歪み定数  $d_{31}$  が大きくなり、液体噴射特性も向上するという、当初考えてもみなかった効果まで出現した。

【0037】(実施例 2) 図 6 は、本発明の実施例における、振動板 103 に酸化ジルコニウムを用いた液体噴射ヘッドにおける、圧電素子、液室を形成した基板の断面図である。同図において、図 1 と同一の記号は図 1 と同一のものを表す。

【0038】本実施例の液体噴射ヘッドの製造方法は実施例 1 に示すものとほぼ同じであるが、以下、それと異なる点を具体的に示すと、面方位 (110) の単結晶珪素による第 1 の基板 101 の両面に酸化珪素層 201 を形成した後、即酸化珪素層 201 のパターニングを行い、液室 102 を形成するための開口部を形成すると同時に、該開口部と反対側の面の酸化珪素層を除去する。酸化珪素層を全面に除去した面に金属ジルコニウムを形成し、熱酸化することにより酸化ジルコニウムによる振動板 103 が形成される。

【0039】酸化ジルコニウムによる振動板は前記の珪素によるものに比べ、ヤング率が大きい。従って、圧電膜に同じ電圧を印加したときの液室 102 上の振動板 103 の変形量や発生圧力は、振動板に酸化ジルコニウムを用いた場合の方が大きく、従って液体噴射特性も良い。

【0040】振動板 103 の材料としては、通常の酸化ジルコニウム (ジルコニア) のみならず、イットリウム等が添加された安定化ジルコニア、さらにはアルミナ、窒化アルミニウム、窒化ジルコニウム等を用いて良く、また、それらの積層構造で振動板 103 を形成しても良い。

# 【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による液体噴射ヘッドは、下電極上部に酸素を含有したチタンまたはチタンを含有する合金層を設け、望ましくはその厚みを 200 Å 以下とすることにより、下電極と圧電膜との密着性を改善することができた。また、同時に圧電膜における結晶組織が一様な球形の結晶粒により構成されるようになり、圧電ひずみ定数が大きくなり、液体噴射特性も向上するといった、思っても見なかった効果も出現した。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例における液体噴射ヘッドの斜視図。

【図 2】本発明の実施例における、第 1 の基板 101 に圧電素子及び液室を形成するまでの製造工程を示す断面図。

【図 3】本発明の実施例における、液体噴射ヘッドの実装構造の概念図。

【図 4】(a) は本発明の実施例における、第 2 の基板 107 にノズルを形成した液体噴射ヘッドにおける、平面図。(b) はその断面図。

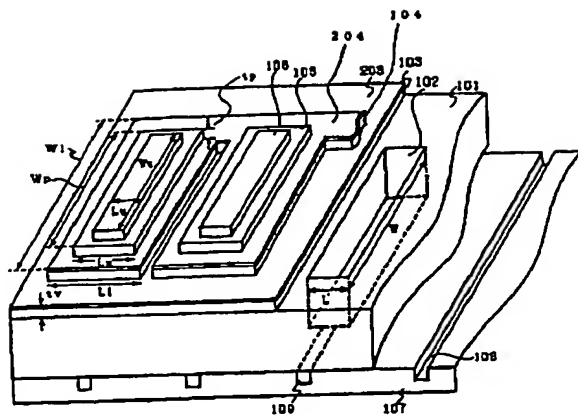
【図 5】本発明の実施例における圧電膜 105 の断面構造の模式図。

【図 6】本発明の実施例における、振動板 103 に酸化ジルコニウムを用いた液体噴射ヘッドにおける、圧電素子、液室を形成した基板の断面図。

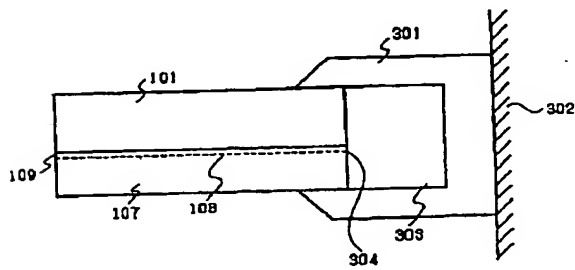
## 【符号の説明】

- 101 第 1 の基板 (単結晶珪素基板)
- 102 液室
- 103 振動板
- 104 下電極
- 105 圧電膜
- 106 上電極
- 107 第 2 の基板
- 108 液体流路
- 109 ノズル
- 203 酸素を含有したタンタル層
- 204 酸素を含有したチタン層

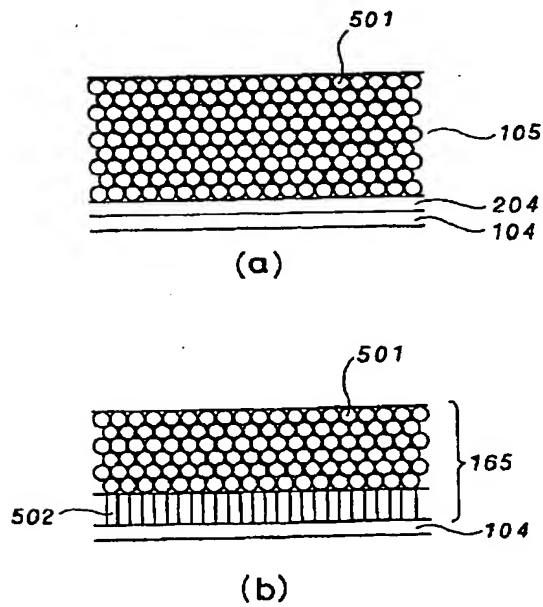
【図1】



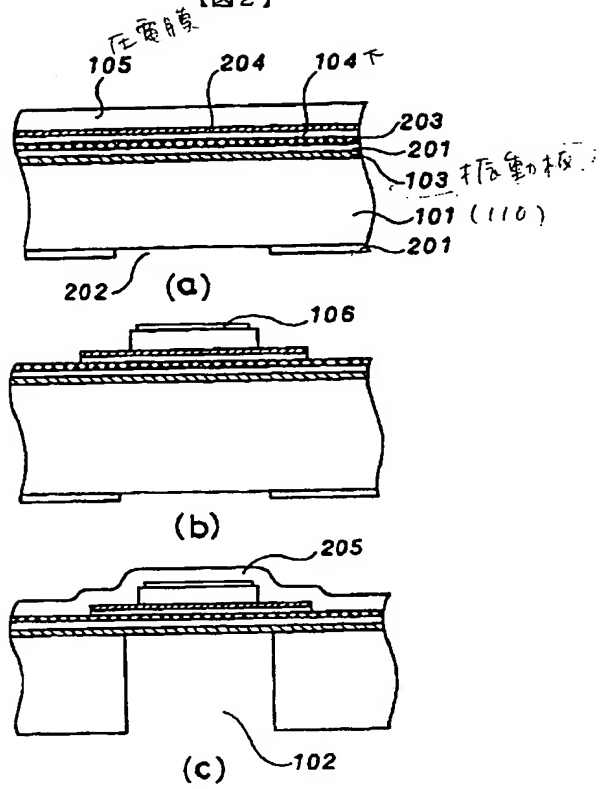
【図3】



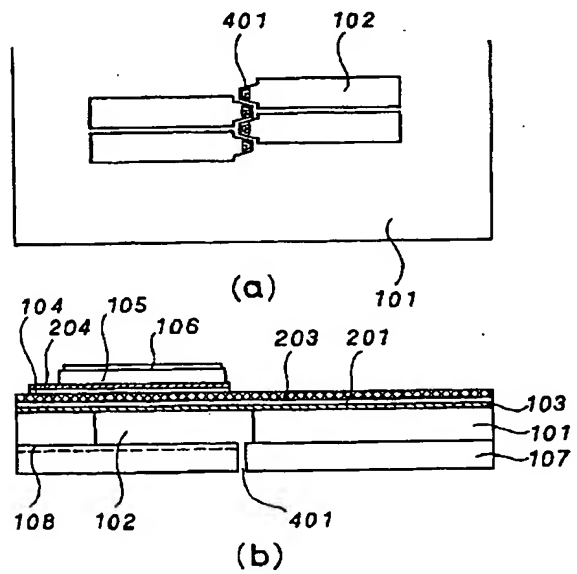
【図5】



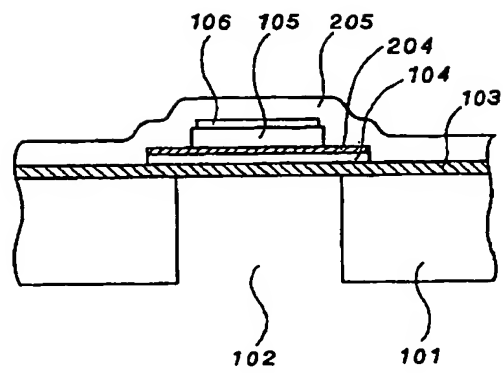
【図2】



【図4】



【図 6】





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第4区分  
 【発行日】平成14年1月15日(2002.1.15)

【公開番号】特開平8-58088  
 【公開日】平成8年3月5日(1996.3.5)  
 【年通号数】公開特許公報8-581  
 【出願番号】特願平6-201087  
 【国際特許分類第7版】

B41J 2/045  
 2/055  
 2/16

【F I】

B41J 3/04 103 A  
 103 H

【手続補正書】

【提出日】平成13年8月9日(2001.8.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液体噴射ヘッド

【特許請求の範囲】

【請求項1】 噴射すべき液体を保持するための液室が形成された基板、ノズル、液体流路、前記液室上に形成された振動板、前記振動板上に形成された下電極、圧電膜、及び上電極より成る圧電素子を具備し、前記液室、ノズル、液体流路、振動板、圧電素子が複数個配列されて成り、前記圧電素子を駆動し振動板をたわませ液室の体積を変化させることにより、液体流路を介して液室内に供給された液体をノズルより外部に噴射させる液体噴射ヘッドにおいて、

前記下電極上部に、酸素を含有した、チタン層またはチタンを含有する合金層を設けたことを特徴とする液体噴射ヘッド。

【請求項2】 前記下電極上部に設けた、酸素を含有したチタン層またはチタンを含有する合金層の厚みを200Å以下としたことを特徴とする請求項1記載の液体噴射ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液体噴射記録装置に好適に用いられる液体噴射ヘッドに関する。

【0002】液体噴射記録装置は、液室、ノズル、液体流路を有する液体噴射ヘッド、並びにインク供給系とを具備し、液室内に充填しているインクにエネルギーを与えることにより、液室内のインクが液体流路に押し出さ

れ、その結果ノズルからインク滴が噴射され、これにより文字・画像情報の記録が行われるものである。インクにエネルギーを与える手段としては、圧電素子を用いて液室内を加圧する手段、またはヒータを用いて液室内インクを加熱する手段が一般的である。本発明は、この内、圧電素子を用いて液室内を加圧する手段をもつ、液体噴射ヘッドに関する。

【0003】

【従来の技術】本発明に関わる構成要素の従来技術としては、ジャパニーズジャーナルオブアブライドフィジックスパート1、1993年、第32巻、9B号、4144-4146頁に所載の論文がある。

【0004】ジャパニーズジャーナルオブアブライドフィジックス、パート1、1993年、第32巻、9B号、4144-4146頁に所載の論文においては、単結晶珪素基板上に、二酸化珪素層、タンタル層500Å、チタン層500Å、白金層2000Åと積層し、さらにゾルゲル法で厚み2300Å程度に形成したPZT(チタン酸ジルコン酸鉛)薄膜が開示されている。PZTは圧電材料として一般的なものであり、本発明の液体噴射ヘッドの圧電膜に用いることができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来技術による液体噴射ヘッドの構成要素においては、以下に示すような解決されるべき問題がある。

【0006】ジャパニーズジャーナルオブアブライドフィジックス、パート1、1993年、第32巻、9B号、4144-4146頁に所載の論文においては、単結晶珪素基板上に、二酸化珪素層、タンタル層500Å、チタン層500Å、白金層2000Åと積層し、さらにゾルゲル法で形成したPZT(チタン酸ジルコン酸鉛)薄膜が開示されている。実際、本発明者がSiO<sub>2</sub>付きSi基板上にその通りの電極を構成し、スパッタリ

ング法でPZTを $1\mu\text{m}$ 形成し、その後 $900^\circ\text{C}$ 酸素雰囲気中で熱処理を行ってみた。すると、部分的に白金電極とPZTとの間に剥がれが生じ、白金とPZTとの密着力が弱いことが示唆された。

【0007】本発明は上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、下電極と圧電膜との密着性を改善することにより、高信頼性かつ高歩留まりの液体噴射ヘッドを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の液体噴射ヘッドは、噴射すべき液体を保持するための液室が形成された基板、ノズル、液体流路、前記液室上に形成された振動板、前記振動板上に形成された下電極、圧電膜、及び上電極より成る圧電素子を具備し、前記液室、ノズル、液体流路、振動板、圧電素子が複数個配列されて成り、前記圧電素子を駆動し振動板をたわませ液室の体積を変化させることにより、液体流路を介して液室内に供給された液体をノズルより外部に噴射させる液体噴射ヘッドにおいて、前記下電極上部に、酸素を含有した、チタン層またはチタンを含有する合金層を設けたことを特徴とする。

【0009】また、前記下電極上部に設けた、酸素を含有したチタン層またはチタンを含有する合金層の厚みを $200\text{\AA}$ 以下としたことを特徴とする。

【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

【0011】（実施例1）図1は本発明の実施例における液体噴射ヘッドの斜視図である。液室102上に形成された振動板103、振動板103上に形成された酸素を含有したタンタル層203、及び下電極104、前記下電極104上部に形成された酸素を含有するチタン層204、圧電膜105、上電極106による圧電素子が形成された第1の基板101と、液体流路108が形成された第2の基板107を接合して成る構成となっている。109は第1の基板101と第2の基板107を接合した断面の開口部に形成されたノズルである。液室102とノズル109は、同一のピッチで配置されている。

【0012】この液体噴射ヘッドの動作を簡単に説明すると、下電極104と上電極106の間に電圧を印加し、下電極104、圧電膜105、上電極106よりなる圧電素子、及び振動板103を変形させ、液室102の体積を減少させ、液室102内に充満しているインクを液体流路108へ押し出し、ノズル109よりインクが噴射される動作となる。本実施例中において、液室102の配列方向長さ $L=100\mu\text{m}$ 、その奥行き方向長さ $W=15\text{mm}$ 、下電極104の配列方向長さ $L_1=118\mu\text{m}$ 、その奥行き方向長さ $W_1=17\text{mm}$ 、圧電膜105の配列方向長さ $L_p=88\mu\text{m}$ 、その奥行き方向

長さ $W_p=16\text{mm}$ 、上電極106の配列方向長さ $L_u=82\mu\text{m}$ 、その奥行き方向長さ $W_u=15.8\text{mm}$ とした。また、液体流路108の断面は $40\mu\text{m}$ 角とした。

【0013】以下、製造工程に従って本発明の液体噴射ヘッドを詳細に説明する。

【0014】図2(a)、(b)、(c)は、本発明の実施例における、第1の基板101に圧電素子及び液室を形成するまでの製造工程を示す断面図である。なお、この断面図において、紙面に垂直な方向が液室の奥行き方向となる。

【0015】面方位(110)の単結晶珪素による第1の基板101を $1200^\circ\text{C}$ で熱酸化し、基板101の両面に酸化珪素層201を厚み $5000\text{\AA}$ 形成する。そして、基板101の片面からホウ素を $1000^\circ\text{C}$ で酸化珪素層201の下部に拡散させ、単結晶珪素による振動板103を形成する。振動板103の厚みは $1\mu\text{m}$ 、ホウ素の濃度は $10^{19}\text{cm}^{-3}$ （ホウ素の原子数を $1\text{cm}^3$ あたり $10^{23}$ 個）とした。更に、基板101の両面にフォトリジストを形成し、振動板103を設けた側と反対側の表面に開口部を設け、酸化珪素層201を弗酸と弗化アンモニウムの水溶液でパターニングし、開口部202を形成する。この時開口部202の奥行き方向、すなわち紙面に垂直な方向を

【0016】

【外1】

$\langle 1\bar{1}2 \rangle$

【0017】または

【0018】

【外2】

$\langle \bar{1}12 \rangle$

【0019】方向としておく。フォトリジストを剥離した後、基板101の振動板103側に、酸素を含有したタンタル層203、下電極104、酸素を含有したチタン層204、圧電膜105と積層し、図2(a)に示す断面図となる。実際には、振動板103側の酸化珪素層201上に金属タンタルを $600\text{\AA}$ 、次に下電極104及び酸素を含有するチタン層204として、密着層にチタンを $50\text{\AA}$ 、さらに白金を $2000\text{\AA}$ 、その上部にチタンを $50\text{\AA}$ とスパッタリング法で3層形成し、更に圧電膜105を厚み $3\mu\text{m}$ に、組成 $\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ （90mol%）+ $\text{PbO}$ （10mol%）で示される焼結体ターゲットを用いて、アルゴン雰囲気中基板加熱なしで高周波スパッタリング成膜を行い、酸素雰囲気中 $650^\circ\text{C}$ 1時間+ $900^\circ\text{C}$ 1時間アニールを行い、同図に示す酸素を含有

したタンタル層203、下電極104、酸素を含有したチタン層204、圧電膜105を形成した。実際、酸素雰囲気中650℃1時間+900℃1時間のアニールを行った後、下電極104の上部に圧電膜105が存在しない部分をX線回折法で分析したところ、二酸化チタンの結晶からの回折線が観測され、酸素を含有するチタン層204が存在することが確認された。

【0020】そして、圧電膜105をホウ弗酸水溶液、下電極104を王水水溶液でパターンニングし、更に上電極106をスパッタリング法でチタンを厚み50Å、金を厚み2000Åと、この順に形成し、ヨウ素とヨウ化カリウムの水溶液でパターンニングし、図2(b)に示す断面図となる。

【0021】その後、保護膜205を感光性ポリイミドで厚み2μmに形成し、図示しない電極取り出し部の保護膜を現像により取り除き、400℃で熱処理を行う。次に、保護膜205を形成した圧電素子側の面を治具により保護し、水酸化カリウム水溶液に浸せきし、酸化珪素層201の開口部202から単結晶珪素基板101の異方性エッチングを行い、液室102を形成する。この時単結晶珪素基板101の面方位が(110)であり、更に開口部202の奥行き方向が

【0022】

【外3】

<112>

【0023】または

【0024】

【外4】

<112>

\*

Ti厚み (Å)	観察結果
0	PZTと下電極間の剥離
50	浮き、剥離なし
100	"
200	PZT下部に空洞

【0029】以上の結果により、下電極104上に酸素を含有するチタン層204を形成することにより、圧電膜105と下電極104間の密着性が向上し、剥離現象がなくなったことがわかる。また、金属チタンの厚みが200Åの場合、PZT下部に空洞が生じているが、これは、アニール時にPZT105中の酸化鉛と酸素を含有するチタン層204が反応して液化することに起因するものと考えられる。従って、酸素を含有するチタン層204の厚みはあまり厚くない方が望ましい。金属チタンを酸素雰囲気中650℃1時間+900℃1時間のア

\*【0025】方向であるから、液室102の奥行き方向の辺を形成する側壁の面を(111)面とすることができ、水酸化カリウム水溶液を用いた場合、単結晶珪素の(110)面と(111)面のエッチングレートの比は300:1程度となり、300μmの深さの溝をサイドエッチング1μm程度に抑えて形成することができ、液室102が形成される。そして、基板101を前記治具に固定したまま、基板101に接している酸化珪素層201を弗酸と弗化アンモニウムの水溶液でエッチング除去し、図2(c)に示す断面図となる。

【0026】図3は、本発明の実施例における、液体噴射ヘッドの実装構造の概念図である。圧電素子及び液室が形成された第1の基板101と液体流路108が形成された第2の基板107を接合し、ノズル109と液体導入孔304が形成される。液体導入孔304側を基材301で囲み、液体室303が形成される。この液体室303には外部から液体が供給されるようになっている(図示せず)。基材301は実装基板302に取り付けられる。第2の基板107は、プラスチックを射出成形することにより、液体流路108と一体形成した。この液体噴射ヘッドを用いて液体噴射実験を行ったところ、液体として水系インクを用い、圧電膜への印加電圧を15Vとしたとき、ノズルから5mm離れた部分での液体噴射速度は17m/secであった。

【0027】上記実施例の液体噴射ヘッドにおいて、下電極104上にスパッタリング成膜する金属チタンの厚みを変えてみた。上記製造工程において、酸素雰囲気中650℃1時間+900℃1時間のアニールまでを行い、目視、金属顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)により、観察を行った。その結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

ニールを行った場合、その膜厚はアニール前の倍程度となることが本発明者のSEM観察により確認されているため、酸素を含有するチタン層204の厚みとしては200Å以下であることが望ましい。

【0030】この、酸素を含有するチタン層204は、酸素を含有するチタン合金、例えば、チタン-タンタル合金、チタン-ニッケル合金、チタン-白金合金等であっても良い。

【0031】以上の実施例に限定されことなく、本発明はその主旨を逸脱しない範囲で広く適用が可能であ

る。例えば、図4に示すような平面、断面構成の液体噴射ヘッドにも適用可能である。

【0032】図4(a)、(b)は、本発明の実施例における、第2の基板107にノズルを形成した液体噴射ヘッドにおける、平面図及び断面図である。液体流路108を形成した第2の基板107に、ノズル401を形成し、第1の基板101と接合した構成となっている。ノズル401は、エキシマレーザを照射することにより形成すればよい。

【0033】このような構成とすることにより、図4(a)に示すように液室102を千鳥状に配置し、しかもノズル401を一直線上に配置することが可能となる。従って、ノズル401の配列ピッチを液室102の配列ピッチの半分とすることができ、液室寸法を100 $\mu$ mとした場合、ノズルを400DPI程度の密度で配置することが可能となる。すなわち、ノズルの更なる高密度化が可能となる。

【0034】また同様に、本発明の液体噴射ヘッドの構成要素や材料も上記実施例中のものに限定されるものではない。例えば、圧電膜105の厚みをさらに大きくすることも可能であるし、またその材料も特定組成のPZTに限定されることなく、組成比や、添加物の種類を変えても良いし、それらの多層構造でも良いし、またPZTに限らず鉛を含有する材料、例えばチタン酸鉛を用いて良い。またその製法もゾルゲル法等、他の方法を用いて良い。下電極104も密着層にクロム、ニッケル、タングステン等を用いて良いし、白金層を白金-ロジウム合金や白金-イリジウム合金、白金-チタン合金等を用いて良い。また、酸素を含有するタンタル層203を化学気相成長(CVD)法や、酸化物ターゲットを用いたスパッタリング法でいきなり形成しても良い。さらにその層中に低価数の酸化物、例えば2酸化タンタル相等を含んでいても良い。

【0035】また、圧電歪み定数 $d_{31}$ は、下電極104上に酸素を含有するチタン層204がない場合の圧電膜105が150pC/Nであったのに対し、下電極104上に酸素を含有するチタン層204を設けた場合の圧電膜105は170pC/Nと大きくなり、後者を用いた場合の液体噴射特性も向上した。尚、圧電膜105は、酸素雰囲気中650°C1時間+900°C1時間アニール後における、上記組成によるPZTによるものである。従って、酸素を含有するチタン層204を設けることにより、圧電歪み定数 $d_{31}$ が大きくなり、液体噴射特性も向上するという、当初考えてもみなかった効果まで出現した。

【0036】(実施例2)図5は、本発明の実施例における、振動板103に酸化ジルコニウムを用いた液体噴射ヘッドにおける、圧電素子、液室を形成した基板の断面図である。同図において、図1と同一の記号は図1と同一のものを表す。

【0037】本実施例の液体噴射ヘッドの製造方法は実施例1に示すものとほぼ同じであるが、以下、それと異なる点を具体的に示すと、面方位(110)の単結晶珪素による第1の基板101の両面に酸化珪素層201を形成した後、即酸化珪素層201のパターニングを行い、液室102を形成するための開口部を形成すると同時に、該開口部と反対側の面の酸化珪素層を除去する。酸化珪素層を全面に除去した面に金属ジルコニウムを形成し、熱酸化することにより酸化ジルコニウムによる振動板103が形成される。

【0038】酸化ジルコニウムによる振動板は前記の珪素によるものに比べ、ヤング率が大きい。従って、圧電膜に同じ電圧を印加したときの液室102上の振動板103の変形量や発生圧力は、振動板に酸化ジルコニウムを用いた場合の方が大きく、従って液体噴射特性も良い。

【0039】振動板103の材料としては、通常の酸化ジルコニウム(ジルコニア)のみならず、イットリウム等が添加された安定化ジルコニア、さらにはアルミナ、窒化アルミニウム、窒化ジルコニウム等を用いて良く、また、それらの積層構造で振動板103を形成しても良い。

#### 【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による液体噴射ヘッドは、下電極上部に酸素を含有したチタンまたはチタンを含有する合金層を設け、望ましくはその厚みを200Å以下とすることにより、下電極と圧電膜との密着性を改善することができた。また、同時に、圧電ひずみ定数が大きくなり、液体噴射特性も向上するといった、思っても見なかった効果も出現した。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における液体噴射ヘッドの斜視図。

【図2】本発明の実施例における、第1の基板101に圧電素子及び液室を形成するまでの製造工程を示す断面図。

【図3】本発明の実施例における、液体噴射ヘッドの実装構造の概念図。

【図4】(a)は本発明の実施例における、第2の基板107にノズルを形成した液体噴射ヘッドにおける、平面図。(b)はその断面図。

【図5】本発明の実施例における、振動板103に酸化ジルコニウムを用いた液体噴射ヘッドにおける、圧電素子、液室を形成した基板の断面図。

#### 【符号の説明】

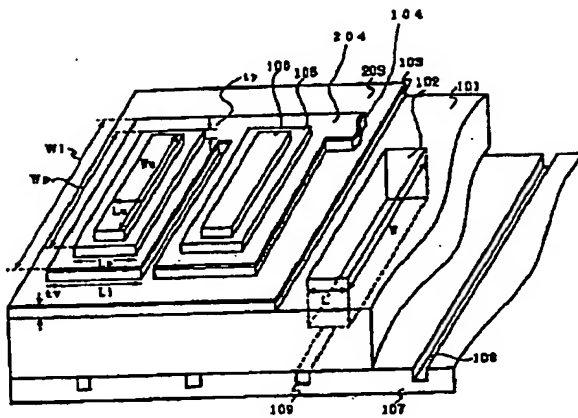
- 101 第1の基板(単結晶珪素基板)
- 102 液室
- 103 振動板
- 104 下電極
- 105 圧電膜

- 106 上電極
- 107 第2の基板
- 108 液体流路
- 109 ノズル
- 203 酸素を含有したタンタル層
- 204 酸素を含有したチタン層

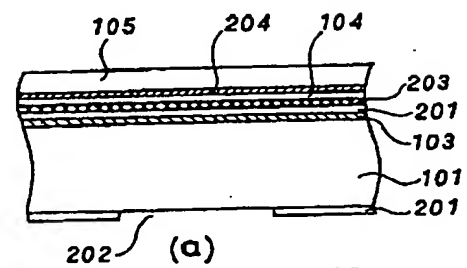
- \*【手続補正2】
- 【補正対象書類名】図面
- 【補正対象項目名】全図
- 【補正方法】変更
- 【補正内容】

\*

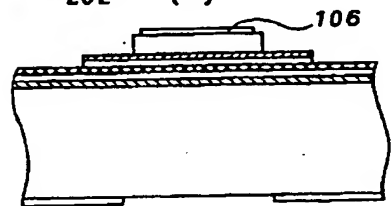
【図1】



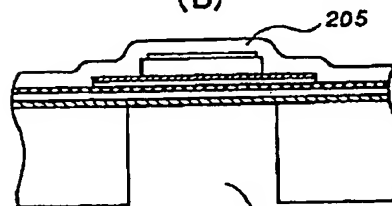
【図2】



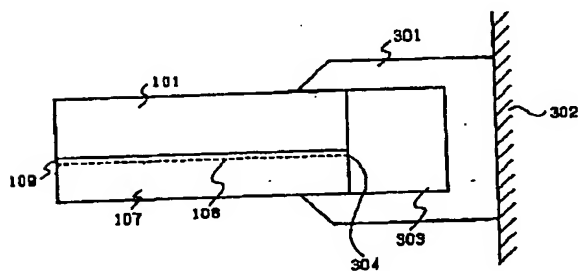
(b)



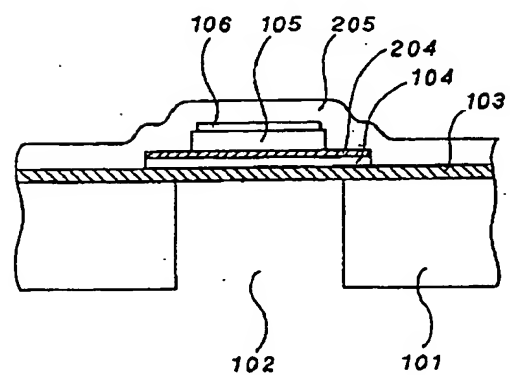
(c)



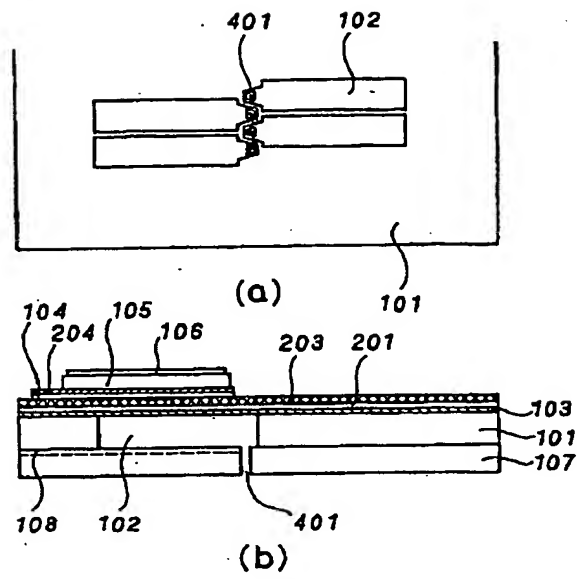
【図3】



【図5】



【図 4】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-058088

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

B41J 2/045

B41J 2/055

B41J 2/16

(21)Application number : 06-201087

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 25.08.1994

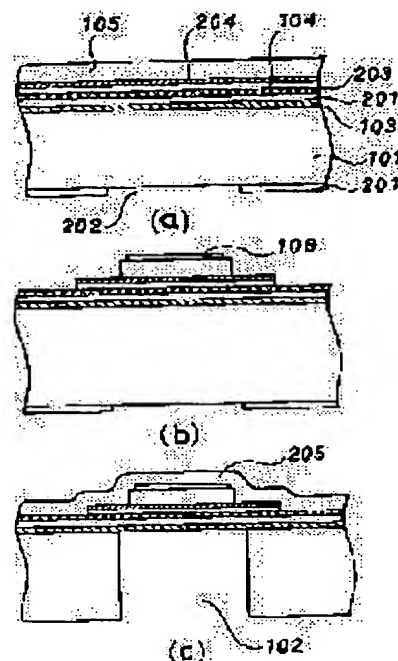
(72)Inventor : HASEGAWA KAZUMASA

## (54) LIQUID INJECTION HEAD

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a liquid injection head high in reliability and yield by a method wherein an oxygen-containing titanium layer or titanium-containing alloy layer is formed on the upper part of a lower electrode to improve adherence between the lower electrode and a piezoelectric membrane.

**CONSTITUTION:** A first base plate 101 is thermally oxidized with single crystal silicon to form silicon oxide film 201 on both the sides of the base plate 101. A diaphragm 103 made of the single crystal silicon is formed below the silicon oxide film 201 on the one side of the base plate 101. A photoresist is formed on both the sides of the base plate 101 and an opening part 202 is formed on the side thereof opposite to the side provided with the diaphragm 103. After separation of the photoresist, an oxygen-containing tantalum layer 203, a lower electrode 104, an oxygen-containing titanium layer 204 and a piezoelectric membrane 105 are laminated on the diaphragm side of the base plate 101. The piezoelectric membrane 105 and the lower electrode 104 are patterned and an upper electrode 106 is formed by building up titanium and gold in that order and then patterned. A protecting membrane 205 is formed and partially removed from an electrode takeout part. A liquid chamber 102 is formed in the opening part 202 of the silicon oxide layer 201.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The fluid injection head characterized by providing or including the following. The piezoelectric device which consists of the lower electrode formed on the substrate in which the liquid room for holding the liquid which should be injected was formed, a nozzle, liquid passage, the diaphragm formed on the aforementioned liquid room, and the aforementioned diaphragm, a piezoelectric film, and an upper electrode. The alloy layer which contains the titanium layer or titanium which contained oxygen in the bottom electrode upper part of the above in the fluid injection head which makes the liquid supplied to the liquid interior of a room through liquid passage by two or more the aforementioned liquid room, a nozzle, liquid passage, diaphragms, and piezoelectric devices being arranged, changing, driving the aforementioned piezoelectric device, sagging a diaphragm, and changing the volume of a liquid room inject outside from a nozzle.

[Claim 2] The fluid injection head according to claim 1 characterized by making into 200Å or less thickness of the alloy layer containing the titanium layer or titanium containing oxygen prepared in the bottom electrode upper part of the above.

[Claim 3] The fluid injection head according to claim 1 characterized by the crystalline structure in the aforementioned piezoelectric film being constituted by uniform globular form crystal grain.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**TECHNICAL FIELD**

---

[Industrial Application] this invention relates to the fluid injection head used suitable for a fluid injection recording device.

[0002] By a fluid injection recording device's possessing a liquid room, a nozzle, the fluid injection head that has liquid passage, and an ink supply system, and giving energy to the ink it is [ ink ] full of the liquid interior of a room, the ink of the liquid interior of a room is extruded by liquid passage, as a result, an ink drop is injected from a nozzle, and, thereby, record of a character and image information is performed. A means to pressurize the liquid interior of a room, using a piezoelectric device as a means to give energy to ink, or a means to heat liquid indoor ink using a heater is common. this invention relates to the fluid injection head which has among this a means to pressurize the liquid interior of a room using a piezoelectric device.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the fluid injection head used suitable for a fluid injection recording device.

[0002] By a fluid injection recording device's possessing a liquid room, a nozzle, the fluid injection head that has liquid passage, and an ink supply system, and giving energy to the ink it is [ ink ] full of the liquid interior of a room, the ink of the liquid interior of a room is extruded by liquid passage, as a result, an ink drop is injected from a nozzle, and, thereby, record of a character and image information is performed. A means to pressurize the liquid interior of a room, using a piezoelectric device as a means to give energy to ink, or a means to heat liquid indoor ink using a heater is common. this invention relates to the fluid injection head which has among this a means to pressurize the liquid interior of a room using a piezoelectric device.

[0003]

[Description of the Prior Art] if it considers as the conventional technology of the component in connection with this invention, there will be a paper the 32nd volume, 9B No., and cited on 4144 - 4146 pages in 1 or Japanese journal OBUAPURAI DOFIJIKKU spurt 1993

[0004] In the paper the 32nd volume, 9B No., and cited on 4144 - 4146 pages, the PZT (titanic-acid lead zirconate) thin film which carried out [ the thin film ] the laminating to a silicon-dioxide layer, 500A of tantalum layers, 500A of titanium layers, and 2000A of platinum layers, and was further formed by the sol gel process on the single crystal silicon substrate at the thickness of about 2300A is indicated in 1 or Japanese JANARUOBU applied physics and part 1993. PZT is common as a piezoelectric material and can be used for the piezoelectric film of the fluid injection head of this invention.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is a problem which should be solved as shown below in the component of the fluid injection head by the aforementioned conventional technology.

[0006] In the paper the 32nd volume, 9B No., and cited on 4144 - 4146 pages, the PZT (titanic-acid lead zirconate) thin film which carried out [ the thin film ] the laminating to a silicon-dioxide layer, 500A of tantalum layers, 500A of titanium layers, and 2000A of platinum layers, and was further formed by the sol gel process on the single crystal silicon substrate is indicated in 1 or Japanese JANARUOBU applied physics and part 1993. this invention person is actually SiO<sub>2</sub>. On the with Si substrate, the electrode just like that was constituted, 1 micrometer of PZT(s) was formed by the sputtering method, and it heat-treated in 900-degree-C oxygen atmosphere after that. Then, peeling arose between a platinum electrode and PZT partially, and it was suggested that the adhesion force of platinum and PZT is weak.

[0007] this invention is made in view of the trouble of the above-mentioned conventional technology, and it aims at offering high-reliability and the fluid injection head of the high yield by improving the adhesion of a lower electrode and a piezoelectric film.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The substrate in which the liquid room for the fluid injection head of this invention holding the liquid which should be injected was formed, A nozzle, liquid passage, the diaphragm formed on the aforementioned liquid room, the lower electrode formed on the aforementioned diaphragm, By providing the piezoelectric device which consists of a piezoelectric film and an upper electrode, and two or more the aforementioned liquid room, a nozzle, liquid passage, diaphragms, and piezoelectric devices being arranged, changing, driving the aforementioned piezoelectric device, sagging a diaphragm, and changing the volume of a liquid room In the fluid injection head which makes the liquid supplied to the liquid interior of a room through liquid passage inject outside from a nozzle, it is characterized by preparing the alloy layer containing the titanium layer or titanium which contained oxygen in the bottom electrode upper part of the above.

[0009] Moreover, it is characterized by making into 200A or less thickness of the alloy layer containing the titanium layer or titanium containing oxygen prepared in the bottom electrode upper part of the above.

[0010] Moreover, the crystalline structure in the aforementioned piezoelectric film is characterized by being constituted by uniform globular form crystal grain.

[0011]

[Example] Hereafter, it explains, referring to a drawing about the example of this invention.

[0012] (Example 1) Drawing 1 is the perspective diagram of the fluid injection head in the example of this invention. It

has composition which joins the 1st substrate 101 in which the piezoelectric device by the titanium layer 204 containing the oxygen formed in the tantalum layer [ containing the oxygen formed on the diaphragm 103 formed on the liquid room 102 and the diaphragm 103 ] 203 and lower electrode 104, and bottom electrode of the above 104 upper part, the piezoelectric film 105, and the upper electrode 106 was formed, and the 2nd substrate 107 in which the liquid passage 108 was formed, and changes. 109 is the nozzle formed in opening of the cross section which joined the 1st substrate 101 and 2nd substrate 107. The liquid room 102 and the nozzle 109 are arranged in the same pitch.

[0013] If operation of this fluid injection head is explained briefly, will impress voltage between the lower electrode 104 and the upper electrode 106, the piezoelectric device which consists of the lower electrode 104, a piezoelectric film 105, and an upper electrode 106, and a diaphragm 103 will be made to deform, the volume of the liquid room 102 will be decreased, the ink which it is full of in the liquid room 102 will be extruded to the liquid passage 108, and it will become operation by which ink is injected from a nozzle 109. It is under [ this example ] setting. An array direction length of  $L=100$  micrometers of the liquid room 102, its depth direction length of  $W=15$ mm, They could be array direction length  $L=118$ micrometer of the lower electrode 104, its depth direction length  $W=17$ mm, array direction length  $L_p=88$ micrometer of a piezoelectric film 105, its depth direction length  $W_p=16$ mm, array direction length  $L_u=82$ micrometer of the upper electrode 106, and its depth direction length  $W_u=15.8$ mm. Moreover, the cross section of the liquid passage 108 was taken as 40-micrometer angle.

[0014] Hereafter, according to a manufacturing process, the fluid injection head of this invention is explained in detail.

[0015] Drawing 2 (a), (b), and (c) are the cross sections showing the manufacturing process in the example of this invention until it forms a piezoelectric device and a liquid room in the 1st substrate 101. In addition, in this cross section, a direction perpendicular to space turns into the depth direction of a liquid room.

[0016] The 1st substrate 101 by the single crystal silicon of a field direction (110) is oxidized thermally at 1200 degrees C, and the oxidization silicon layer 201 is formed in both sides of a substrate 101 the thickness of 5000Å. And the lower part of the oxidization silicon layer 201 is made to diffuse boron at 1000 degrees C from one side of a substrate 101, and the diaphragm 103 by single crystal silicon is formed. The thickness of a diaphragm 103 set concentration of 1 micrometer and boron to 1020cm<sup>-3</sup> (it is the atomic number of boron 1cm 1020 per three). Furthermore, a photoresist is formed in both sides of a substrate 101, opening is prepared in the front face of an opposite side the side which formed the diaphragm 103, patterning of the oxidization silicon layer 201 is carried out in fluoric acid and the solution of an ammonium fluoride, and opening 202 is formed. At this time, it is [0017] in the depth direction of opening 202, i.e., a direction perpendicular to space.

[External Character 1]

< 1 1 2 >

[0018] Or [0019]

[External Character 2]

< 1 1 2 >

[0020] It considers as the direction. After exfoliating a photoresist, a laminating is carried out to the tantalum layer 203 which contained oxygen in the diaphragm 103 side of a substrate 101, the lower electrode 104, the titanium layer 204 containing oxygen, and a piezoelectric film 105, and it becomes the cross section shown in drawing 2 (a). In fact a metal tantalum as a titanium layer 204 which contains 600Å on the oxidization silicon layer 201 by the side of a diaphragm 103, and next contains the lower electrode 104 and oxygen Are made it an adhesion layer by 2000Å, and 3 stratification of the 50Å of the titanium is further made [ titanium ] for platinum to the upper part by 50Å and the sputtering method. Furthermore, the sintered-compact target shown in the thickness of 3 micrometers in a piezoelectric film 105 by composition  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.28}Ti_{0.35}Mg_{0.123}Nb_{0.247}O_3(90\text{-mol}\%)+PbO(10\text{-mol}\%)$  is used. RF-sputtering membrane formation was performed without substrate heating in argon atmosphere, +900-degree-C 1-hour annealing in oxygen atmosphere per 650-degree C hour was performed, and the tantalum layer 203 containing the oxygen shown in this drawing, the lower electrode 104, the titanium layer 204 containing oxygen, and the piezoelectric film 105 were formed. After performing +900-degree-C annealing of 1 hour in oxygen atmosphere per 650-degree C hour, when the portion to which a piezoelectric film 105 does not exist in the upper part of the lower electrode 104 was actually analyzed with the X-ray diffraction method, the diffraction line from the crystal of a titanium dioxide was observed, and it was checked that the titanium layer 204 containing oxygen exists.

[0021] And a piezoelectric film 105 is carried out in HOU fluoric acid solution, patterning of the lower electrode 104 is carried out in aqua-regia solution, further, titanium is formed in the thickness of 50Å, gold is formed in the thickness of 2000Å, and this order by the sputtering method, patterning of the upper electrode 106 is carried out in the solution of iodine and potassium iodide, and it becomes the cross section shown in drawing 2 (b).

[0022] Then, a protective coat 205 is formed in the thickness of 2 micrometers by the photosensitive polyimide, and the protective coat of the electrode takeoff connection which is not illustrated is removed by development, and it heat-treats at 400 degrees C. Next, the field by the side of the piezoelectric device in which the protective coat 205 was formed is protected with a fixture, a dipping is carried out to potassium-hydroxide solution, anisotropic etching of the single crystal silicon substrate 101 is performed from the opening 202 of the oxidization silicon layer 201, and the liquid room 102 is formed. At this time, the field direction of the single crystal silicon substrate 101 is (110), and the depth direction of opening 202 is [0023] further.

[External Character 3]

&lt; 1 1 2 &gt;

[0024] Or [0025]

[External Character 4]

&lt; 1 1 2 &gt;

[0026] Since it is a direction, the field of the side attachment wall which forms the side of the depth direction of the liquid room 102 can be made into a field (111). When potassium-hydroxide solution is used, the ratio of the etching rate of the field (110) of single crystal silicon and a field (111) becomes about 300:1, a slot with a depth of 300 micrometers can be stopped and formed in about side etching 1micrometer, and the liquid room 102 is formed. And etching removal of the oxidization silicon layer 201 which is in contact with the substrate 101 is carried out in fluoric acid and the solution of an ammonium fluoride, fixing a substrate 101 to the aforementioned fixture, and it becomes the cross section shown in drawing 2 (c).

[0027] Drawing 3 is the conceptual diagram of the mounting structure of the fluid injection head in the example of this invention. the 1st substrate 101 in which the piezoelectric device and the liquid room were formed, and the 2nd substrate 107 in which the liquid passage 108 was formed — joining — a nozzle 109 and liquid introduction — a hole 304 is formed liquid introduction — a hole 304 side is surrounded by the base material 301, and the liquid room 303 is formed A liquid is supplied to this liquid room 303 from the exterior (not shown). A base material 301 is attached in the mounting substrate 302. The 2nd substrate 107 was the liquid passage 108 and really formed by carrying out injection molding of the plastics. When the fluid injection experiment was conducted using this fluid injection head and applied voltage to a piezoelectric film was set to 15V, using drainage system ink as a liquid, the fluid injection speed in the portion which is separated from a nozzle 5mm was 17 m/sec.

[0028] In the fluid injection head of the above-mentioned example, the thickness of the titanium metal which carries out sputtering membrane formation on the lower electrode 104 was changed. In the above-mentioned manufacturing process, even +900-degree-C annealing of 1 hour in oxygen atmosphere per 650-degree C hour was performed, and it observed with viewing, the metaloscope, and the scanning electron microscope (SEM). The result is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

Ti 厚み (Å)	観察結果
0	PZTと下電極間の剥離
50	浮き、剥離なし
100	"
200	PZT下部に空洞

[0030] It turns out that the adhesion between a piezoelectric film 105 and the lower electrode 104 improved, and the ablation phenomenon was lost by the above result by forming the titanium layer 204 containing oxygen on the lower electrode 104. Moreover, although the cavity is generated in the PZT lower part when the thickness of titanium metal is 200A, it is thought that it originates in the titanium layer 204 containing the lead oxide and oxygen in PZT105 reacting and liquefying this at the time of annealing. Therefore, the thickness of the titanium layer 204 containing oxygen has the desirable direction which is not not much thick. When +900-degree-C annealing of 1 hour in oxygen atmosphere per 650-degree C hour is performed for titanium metal, since about twice and the bird clapper in front of annealing are checked by SEM observation of this invention person, as for the thickness, it is desirable that it is 200A or less as thickness of the titanium layer 204 containing oxygen.

[0031] The titanium layers 204 containing this oxygen may be the titanium alloy containing oxygen, for example, a titanium-tantalum alloy, a titanium-nickel alloy, a titanium-platinum alloy, etc.

[0032] this invention can be widely applied in the range which does not deviate from the main point, without being limited to the above example. For example, it is applicable also to a flat surface and the fluid injection head of cross-section composition as shown in drawing 4 .

[0033] Drawing 4 (a) and (b) are the plans and cross sections in the fluid injection head which formed the nozzle in the 2nd substrate 107 in the example of this invention. A nozzle 401 is formed in the 2nd substrate 107 in which the liquid passage 108 was formed, and it has composition joined to the 1st substrate 101. What is necessary is just to form a nozzle 401 by irradiating an excimer laser.

[0034] By considering as such composition, it becomes possible to arrange the liquid room 102 alternately, as shown in drawing 4 (a), and to arrange a nozzle 401 on a straight line moreover. Therefore, when the array pitch of a nozzle 401 can be made into the half of the array pitch of the liquid room 102 and a liquid room size is set to 100 micrometers, it becomes possible to arrange a nozzle by the density about 400DPI. That is, the further densification of a nozzle becomes possible.

[0035] Moreover, similarly the component or material of a fluid injection head of this invention are not limited to the thing in the above-mentioned example, either. For example, it is also possible to enlarge thickness of a piezoelectric

film 105 further, and without also limiting the material to PZT of specific composition, a composition ratio and the kind of additive may be changed and the material which those multilayer structure is sufficient as, and contains not only PZT but lead, for example, a lead titanate, may be used. Moreover, the process may also use other methods, such as a sol gel process. The lower electrode 104 may also use chromium, nickel, a tungsten, etc. for an adhesion layer, and a platinum layer may be used for a platinum rhodium alloy, a platinum iridium alloy, a platinum-titanium alloy, etc. Moreover, you may form the tantalum layer 203 containing oxygen suddenly by the chemical-vapor-deposition (CVD) method and the sputtering method using the oxide target. Furthermore, it may be included in the layer, the oxide, for example, 2 tantalum-oxide equality, of a low valence.

[0036] Moreover, according to SEM observation, the cross-section structure of the piezoelectric film 105 by PZT by the above-mentioned composition after +900-degree-C 1-hour annealing in oxygen atmosphere per 650-degree C hour was constituted by uniform globular form crystal grain by forming the titanium layer 204 containing oxygen on the lower electrode 104. The \*\* type view of the cross-section structure of a piezoelectric film 105 where the titanium layer 204 containing oxygen was formed on the lower electrode 104 at drawing 5 (a) is shown. It turns out that the piezoelectric film 105 is constituted by the uniform globular form crystal grain 501. On the other hand, as the \*\* type view of the cross-section structure of the piezoelectric film 105 in case there is no titanium layer 204 containing oxygen was shown in drawing 5 (b), about 5000A of pillar-shaped crystal grain 502 was formed upwards from the interface with the lower electrode 104, and the globular form crystal grain 501 was formed in the upper part. To the latter having been 150 pC/N, the piezo-electric distortion constant d31 became large with 170 pC/N, and, as for the former, its fluid injection property at the time of using the former also improved. Therefore, by forming the titanium layer 204 containing oxygen, the cross-section structure of a piezoelectric film 105 came to be constituted by uniform globular form crystal grain, and probably for this reason, the piezo-electric distortion constant d31 became large, and it appeared to the effect which was not considered at the beginning that a fluid injection property also improves.

[0037] (Example 2) Drawing 6 is the cross section of the substrate in which the piezoelectric device and the liquid room were formed in the fluid injection head which used the zirconium oxide for the diaphragm 103 in the example of this invention. In this drawing, the same sign as drawing 1 expresses the same thing as drawing 1.

[0038] Although the manufacture method of the fluid injection head of this example is almost the same as what is shown in an example 1 If a different point from it is shown concretely hereafter, after forming the oxidization silicon layer 201 in both sides of the 1st substrate 101 by the single crystal silicon of a field direction (110), Patterning of the \*\*\*\*\* silicon layer 201 is performed, and this opening and the oxidization silicon layer of the field of an opposite side are removed at the same time it forms opening for forming the liquid room 102. The diaphragm 103 by the zirconium oxide is formed by forming and oxidizing a metal zirconium thermally to the field which removed the oxidization silicon layer on the whole surface.

[0039] The diaphragm by the zirconium oxide has large Young's modulus compared with what is depended on the aforementioned silicon. Therefore, the deformation and developed pressure of a diaphragm 103 on the liquid room 102 when impressing the same voltage as a piezoelectric film have a large direction at the time of using a zirconium oxide for a diaphragm, therefore it is [ a fluid injection property ] good.

[0040] The stabilized zirconia and further by which not only the usual zirconium oxide (zirconia) but the yttrium etc. was added as a material of a diaphragm 103 may use an alumina, aluminum nitride, a zirconium nitride, etc., and may form a diaphragm 103 by those laminated structures.

[0041]

[Effect of the Invention] As explained above, the fluid injection head by this invention has improved the adhesion of a lower electrode and a piezoelectric film by preparing the alloy layer containing the titanium containing oxygen, or titanium in the lower electrode upper part, and making the thickness into 200A or less desirably. Moreover, the crystalline structure in a piezoelectric film came to be simultaneously constituted by uniform globular form crystal grain, the piezo-electric strain constant became large, and the effect [ say / that a fluid injection property also improves ] which was not seen even if considered also appeared.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

PRIOR ART

---

[Description of the Prior Art] if it considers as the conventional technology of the component in connection with this invention, there will be a paper the 32nd volume, 9B No., and cited on 4144 - 4146 pages in 1 or Japanese journal OBUAPURAI DOFIJIKKU spurt 1993

[0004] In the paper the 32nd volume, 9B No., and cited on 4144 - 4146 pages, the PZT (titanic-acid lead zirconate) thin film which carried out [ the thin film ] the laminating to a silicon-dioxide layer, 500A of tantalum layers, 500A of titanium layers, and 2000A of platinum layers, and was further formed by the sol gel process on the single crystal silicon substrate at the thickness of about 2300A is indicated in 1 or Japanese JANARUOBU applied physics and part 1993. PZT is common as a piezoelectric material and can be used for the piezoelectric film of the fluid injection head of this invention.

[0005]

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**EFFECT OF THE INVENTION**

---

[Effect of the Invention] As explained above, the fluid injection head by this invention has improved the adhesion of a lower electrode and a piezoelectric film by preparing the alloy layer containing the titanium containing oxygen, or titanium in the lower electrode upper part, and making the thickness into 200A or less desirably. Moreover, the crystalline structure in a piezoelectric film came to be simultaneously constituted by uniform globular form crystal grain, the piezo-electric strain constant became large, and the effect [ say / that a fluid injection property also improves ] which was not seen even if considered also appeared.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is a problem which should be solved as shown below in the component of the fluid injection head by the aforementioned conventional technology.

[0006] In the paper the 32nd volume, 9B No., and cited on 4144 - 4146 pages, the PZT (titanic-acid lead zirconate) thin film which carried out [ the thin film ] the laminating to a silicon-dioxide layer, 500A of tantalum layers, 500A of titanium layers, and 2000A of platinum layers, and was further formed by the sol gel process on the single crystal silicon substrate is indicated in 1 or Japanese JANARUOBU applied physics and part 1993. this invention person is actually SiO<sub>2</sub>. On the with Si substrate, the electrode just like that was constituted, 1 micrometer of PZT(s) was formed by the sputtering method, and it heat-treated in 900-degree-C oxygen atmosphere after that. Then, peeling arose between a platinum electrode and PZT partially, and it was suggested that the adhesion force of platinum and PZT is weak.

[0007] this invention is made in view of the trouble of the above-mentioned conventional technology, and it aims at offering high-reliability and the fluid injection head of the high yield by improving the adhesion of a lower electrode and a piezoelectric film.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

MEANS

---

[Means for Solving the Problem] The substrate in which the liquid room for the fluid injection head of this invention holding the liquid which should be injected was formed, A nozzle, liquid passage, the diaphragm formed on the aforementioned liquid room, the lower electrode formed on the aforementioned diaphragm, By providing the piezoelectric device which consists of a piezoelectric film and an upper electrode, and two or more the aforementioned liquid room, a nozzle, liquid passage, diaphragms, and piezoelectric devices being arranged, changing, driving the aforementioned piezoelectric device, sagging a diaphragm, and changing the volume of a liquid room In the fluid injection head which makes the liquid supplied to the liquid interior of a room through liquid passage inject outside from a nozzle, it is characterized by preparing the alloy layer containing the titanium layer or titanium which contained oxygen in the bottom electrode upper part of the above.

[0009] Moreover, it is characterized by making into 200Å or less thickness of the alloy layer containing the titanium layer or titanium containing oxygen prepared in the bottom electrode upper part of the above.

[0010] Moreover, the crystalline structure in the aforementioned piezoelectric film is characterized by being constituted by uniform globular form crystal grain.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## EXAMPLE

[Example] Hereafter, it explains, referring to a drawing about the example of this invention.

[0012] (Example 1) Drawing 1 is the perspective diagram of the fluid injection head in the example of this invention. It has composition which joins the 1st substrate 101 in which the piezoelectric device by the titanium layer 204 containing the oxygen formed in the tantalum layer [ containing the oxygen formed on the diaphragm 103 formed on the liquid room 102 and the diaphragm 103 ] 203 and lower electrode 104, and bottom electrode of the above 104 upper part, the piezoelectric film 105, and the upper electrode 106 was formed, and the 2nd substrate 107 in which the liquid passage 108 was formed, and changes. 109 is the nozzle formed in opening of the cross section which joined the 1st substrate 101 and 2nd substrate 107. The liquid room 102 and the nozzle 109 are arranged in the same pitch.

[0013] If operation of this fluid injection head is explained briefly, will impress voltage between the lower electrode 104 and the upper electrode 106, the piezoelectric device which consists of the lower electrode 104, a piezoelectric film 105, and an upper electrode 106, and a diaphragm 103 will be made to deform, the volume of the liquid room 102 will be decreased, the ink which it is full of in the liquid room 102 will be extruded to the liquid passage 108, and it will become operation by which ink is injected from a nozzle 109. It is under [ this example ] setting. An array direction length of  $L=100$  micrometers of the liquid room 102, its depth direction length of  $W=15$ mm, They could be array direction length  $L_l=118$ micrometer of the lower electrode 104, its depth direction length  $W_l=17$ mm, array direction length  $L_p=88$ micrometer of a piezoelectric film 105, its depth direction length  $W_p=16$ mm, array direction length  $L_u=82$ micrometer of the upper electrode 106, and its depth direction length  $W_u=15.8$ mm. Moreover, the cross section of the liquid passage 108 was taken as 40-micrometer angle.

[0014] Hereafter, according to a manufacturing process, the fluid injection head of this invention is explained in detail.

[0015] Drawing 2 (a), (b), and (c) are the cross sections showing the manufacturing process in the example of this invention until it forms a piezoelectric device and a liquid room in the 1st substrate 101. In addition, in this cross section, a direction perpendicular to space turns into the depth direction of a liquid room.

[0016] The 1st substrate 101 by the single crystal silicon of a field direction (110) is oxidized thermally at 1200 degrees C, and the oxidization silicon layer 201 is formed in both sides of a substrate 101 the thickness of 5000Å. And the lower part of the oxidization silicon layer 201 is made to diffuse boron at 1000 degrees C from one side of a substrate 101, and the diaphragm 103 by single crystal silicon is formed. The thickness of a diaphragm 103 set concentration of 1 micrometer and boron to  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  (it is the atomic number of boron 1cm  $10^{20}$  per three). Furthermore, a photoresist is formed in both sides of a substrate 101, opening is prepared in the front face of an opposite side the side which formed the diaphragm 103, patterning of the oxidization silicon layer 201 is carried out in fluoric acid and the solution of an ammonium fluoride, and opening 202 is formed. At this time, it is [0017] in the depth direction of opening 202, i.e., a direction perpendicular to space.

[External Character 1]

< 1 1 2 >

[0018] Or [0019]

[External Character 2]

< 1 1 2 >

[0020] It considers as the direction. After exfoliating a photoresist, a laminating is carried out to the tantalum layer 203 which contained oxygen in the diaphragm 103 side of a substrate 101, the lower electrode 104, the titanium layer 204 containing oxygen, and a piezoelectric film 105, and it becomes the cross section shown in drawing 2 (a). In fact a metal tantalum as a titanium layer 204 which contains 600Å on the oxidization silicon layer 201 by the side of a diaphragm 103, and next contains the lower electrode 104 and oxygen Are made it an adhesion layer by 2000Å, and 3 stratification of the 50Å of the titanium is further made [ titanium ] for platinum to the upper part by 50Å and the sputtering method. Furthermore, the sintered-compact target shown in the thickness of 3 micrometers in a piezoelectric film 105 by composition  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.28}\text{Ti}_{0.35}\text{Mg}_{0.123}\text{Nb}_{0.247}\text{O}_3(90\text{-mol}\%)+\text{PbO}(10\text{-mol}\%)$  is used. RF-sputtering membrane formation was performed without substrate heating in argon atmosphere, +900-degree-C 1-hour annealing in oxygen atmosphere per 650-degree C hour was performed, and the tantalum layer 203 containing the oxygen shown in this drawing, the lower electrode 104, the titanium layer 204 containing oxygen, and the piezoelectric film 105 were formed. After performing +900-degree-C annealing of 1 hour in oxygen atmosphere per

650-degree C hour, when the portion to which a piezoelectric film 105 does not exist in the upper part of the lower electrode 104 was actually analyzed with the X-ray diffraction method, the diffraction line from the crystal of a titanium dioxide was observed, and it was checked that the titanium layer 204 containing oxygen exists.

[0021] And a piezoelectric film 105 is carried out in HOU fluoric acid solution, patterning of the lower electrode 104 is carried out in aqua-regia solution, further, titanium is formed in the thickness of 50A, gold is formed in the thickness of 2000A, and this order by the sputtering method, patterning of the upper electrode 106 is carried out in the solution of iodine and potassium iodide, and it becomes the cross section shown in drawing 2 (b).

[0022] Then, a protective coat 205 is formed in the thickness of 2 micrometers by the photosensitive polyimide, and the protective coat of the electrode takeoff connection which is not illustrated is removed by development, and it heat-treats at 400 degrees C. Next, the field by the side of the piezoelectric device in which the protective coat 205 was formed is protected with a fixture, a dipping is carried out to potassium-hydroxide solution, anisotropic etching of the single crystal silicon substrate 101 is performed from the opening 202 of the oxidization silicon layer 201, and the liquid room 102 is formed. At this time, the field direction of the single crystal silicon substrate 101 is (110), and the depth direction of opening 202 is [0023] further.

[External Character 3]

< 1 1 2 >

[0024] Or [0025]

[External Character 4]

< 1 1 2 >

[0026] Since it is a direction, the field of the side attachment wall which forms the side of the depth direction of the liquid room 102 can be made into a field (111). When potassium-hydroxide solution is used, the ratio of the etching rate of the field (110) of single crystal silicon and a field (111) becomes about 300:1, a slot with a depth of 300 micrometers can be stopped and formed in about side etching 1micrometer, and the liquid room 102 is formed. And etching removal of the oxidization silicon layer 201 which is in contact with the substrate 101 is carried out in fluoric acid and the solution of an ammonium fluoride, fixing a substrate 101 to the aforementioned fixture, and it becomes the cross section shown in drawing 2 (c).

[0027] Drawing 3 is the conceptual diagram of the mounting structure of the fluid injection head in the example of this invention. the 1st substrate 101 in which the piezoelectric device and the liquid room were formed, and the 2nd substrate 107 in which the liquid passage 108 was formed — joining — a nozzle 109 and liquid introduction — a hole 304 is formed liquid introduction — a hole 304 side is surrounded by the base material 301, and the liquid room 303 is formed A liquid is supplied to this liquid room 303 from the exterior (not shown). A base material 301 is attached in the mounting substrate 302. The 2nd substrate 107 was the liquid passage 108 and really formed by carrying out injection molding of the plastics. When the fluid injection experiment was conducted using this fluid injection head and applied voltage to a piezoelectric film was set to 15V, using drainage system ink as a liquid, the fluid injection speed in the portion which is separated from a nozzle 5mm was 17 m/sec.

[0028] In the fluid injection head of the above-mentioned example, the thickness of the titanium metal which carries out sputtering membrane formation on the lower electrode 104 was changed. In the above-mentioned manufacturing process, even +900-degree-C annealing of 1 hour in oxygen atmosphere per 650-degree C hour was performed, and it observed with viewing, the metaloscope, and the scanning electron microscope (SEM). The result is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

Ti厚み (Å)	観察結果
0	P Z Tと下電極間の剥離
50	浮き、剥離なし
100	"
200	P Z T下部に空洞

[0030] It turns out that the adhesion between a piezoelectric film 105 and the lower electrode 104 improved, and the ablation phenomenon was lost by the above result by forming the titanium layer 204 containing oxygen on the lower electrode 104. Moreover, although the cavity is generated in the PZT lower part when the thickness of titanium metal is 200A, it is thought that it originates in the titanium layer 204 containing the lead oxide and oxygen in PZT105 reacting and liquefying this at the time of annealing. Therefore, the thickness of the titanium layer 204 containing oxygen has the desirable direction which is not not much thick. When +900-degree-C annealing of 1 hour in oxygen atmosphere per 650-degree C hour is performed for titanium metal, since about twice and the bird clapper in front of annealing are checked by SEM observation of this invention person, as for the thickness, it is desirable that it is 200A or less as thickness of the titanium layer 204 containing oxygen.

[0031] The titanium layers 204 containing this oxygen may be the titanium alloy containing oxygen, for example, a titanium-tantalum alloy, a titanium-nickel alloy, a titanium-platinum alloy, etc.

[0032] this invention can be widely applied in the range which does not deviate from the main point, without being limited to the above example. For example, it is applicable also to a flat surface and the fluid injection head of cross-section composition as shown in drawing 4.

[0033] Drawing 4 (a) and (b) are the plans and cross sections in the fluid injection head which formed the nozzle in the 2nd substrate 107 in the example of this invention. A nozzle 401 is formed in the 2nd substrate 107 in which the liquid passage 108 was formed, and it has composition joined to the 1st substrate 101. What is necessary is just to form a nozzle 401 by irradiating an excimer laser.

[0034] By considering as such composition, it becomes possible to arrange the liquid room 102 alternately, as shown in drawing 4 (a), and to arrange a nozzle 401 on a straight line moreover. Therefore, when the array pitch of a nozzle 401 can be made into the half of the array pitch of the liquid room 102 and a liquid room size is set to 100 micrometers, it becomes possible to arrange a nozzle by the density about 400DPI. That is, the further densification of a nozzle becomes possible.

[0035] Moreover, similarly the component or material of a fluid injection head of this invention are not limited to the thing in the above-mentioned example, either. For example, it is also possible to enlarge thickness of a piezoelectric film 105 further, and without also limiting the material to PZT of specific composition, a composition ratio and the kind of additive may be changed and the material which those multilayer structure is sufficient as, and contains not only PZT but lead, for example, a lead titanate, may be used. Moreover, the process may also use other methods, such as a sol gel process. The lower electrode 104 may also use chromium, nickel, a tungsten, etc. for an adhesion layer, and a platinum layer may be used for a platinum rhodium alloy, a platinum iridium alloy, a platinum-titanium alloy, etc. Moreover, you may form the tantalum layer 203 containing oxygen suddenly by the chemical-vapor-deposition (CVD) method and the sputtering method using the oxide target. Furthermore, it may be included in the layer, the oxide, for example, 2 tantalum-oxide equality, of a low valence.

[0036] Moreover, according to SEM observation, the cross-section structure of the piezoelectric film 105 by PZT by the above-mentioned composition after +900-degree-C 1-hour annealing in oxygen atmosphere per 650-degree C hour was constituted by uniform globular form crystal grain by forming the titanium layer 204 containing oxygen on the lower electrode 104. The \*\* type view of the cross-section structure of a piezoelectric film 105 where the titanium layer 204 containing oxygen was formed on the lower electrode 104 at drawing 5 (a) is shown. It turns out that the piezoelectric film 105 is constituted by the uniform globular form crystal grain 501. On the other hand, as the \*\* type view of the cross-section structure of the piezoelectric film 105 in case there is no titanium layer 204 containing oxygen was shown in drawing 5 (b), about 5000A of pillar-shaped crystal grain 502 was formed upwards from the interface with the lower electrode 104, and the globular form crystal grain 501 was formed in the upper part. To the latter having been 150 pC/N, the piezo-electric distortion constant d31 became large with 170 pC/N, and, as for the former, its fluid injection property at the time of using the former also improved. Therefore, by forming the titanium layer 204 containing oxygen, the cross-section structure of a piezoelectric film 105 came to be constituted by uniform globular form crystal grain, and probably for this reason, the piezo-electric distortion constant d31 became large, and it appeared to the effect which was not considered at the beginning that a fluid injection property also improves.

[0037] (Example 2) Drawing 6 is the cross section of the substrate in which the piezoelectric device and the liquid room were formed in the fluid injection head which used the zirconium oxide for the diaphragm 103 in the example of this invention. In this drawing, the same sign as drawing 1 expresses the same thing as drawing 1.

[0038] Although the manufacture method of the fluid injection head of this example is almost the same as what is shown in an example 1 If a different point from it is shown concretely hereafter, after forming the oxidation silicon layer 201 in both sides of the 1st substrate 101 by the single crystal silicon of a field direction (110), Patterning of the \*\*\*\*\* silicon layer 201 is performed, and this opening and the oxidation silicon layer of the field of an opposite side are removed at the same time it forms opening for forming the liquid room 102. The diaphragm 103 by the zirconium oxide is formed by forming and oxidizing a metal zirconium thermally to the field which removed the oxidation silicon layer on the whole surface.

[0039] The diaphragm by the zirconium oxide has large Young's modulus compared with what is depended on the aforementioned silicon. Therefore, the deformation and developed pressure of a diaphragm 103 on the liquid room 102 when impressing the same voltage as a piezoelectric film have a large direction at the time of using a zirconium oxide for a diaphragm, therefore it is [ a fluid injection property ] good.

[0040] The stabilized zirconia and further by which not only the usual zirconium oxide (zirconia) but the yttrium etc. was added as a material of a diaphragm 103 may use an alumina, aluminum nitride, a zirconium nitride, etc., and may form a diaphragm 103 by those laminated structures.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The perspective diagram of the fluid injection head in the example of this invention.

[Drawing 2] The cross section showing the manufacturing process in the example of this invention until it forms a piezoelectric device and a liquid room in the 1st substrate 101.

[Drawing 3] The conceptual diagram of the mounting structure of the fluid injection head in the example of this invention.

[Drawing 4] (a) is a plan in the example of this invention in the fluid injection head which formed the nozzle in the 2nd substrate 107. (b) is the cross section.

[Drawing 5] The \*\* type view of the cross-section structure of the piezoelectric film 105 in the example of this invention.

[Drawing 6] The cross section of the substrate in the fluid injection head which used the zirconium oxide for the diaphragm 103 in which the piezoelectric device and the liquid room were formed in the example of this invention.

[Description of Notations]

- 101 1st Substrate (Single Crystal Silicon Substrate)
- 102 Liquid Room
- 103 Diaphragm
- 104 Lower Electrode
- 105 Piezoelectric Film
- 106 Upper Electrode
- 107 2nd Substrate
- 108 Liquid Passage
- 109 Nozzle
- 203 Tantalum Layer Containing Oxygen
- 204 Titanium Layer Containing Oxygen

---

[Translation done.]